Corrigé du DS 2 de Chimie du 22/11/25

Problème 1 : CCINP 2017 MP – La chasse au plomb

PARTIE I – Obtention du plomb à partir du minerai

Grillage du sulfure de plomb

24) L'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction de la réaction (1) sont différentes selon que la température est inférieure ou supérieure à 1161 K, car l'oxyde de plomb PbO est solide avant cette température et liquide après.

$\Delta_f H^0(PbO_{(l)})$ se calcule grâce à :

$$\Delta_{fus} H^0(PbO) = \Delta_f H^0(PbO_{(l)}) - \Delta_f H^0(PbO_{(s)})$$

D'où

$$\underline{\boldsymbol{\Delta_f H^0(PbO_{(l)}) = \Delta_{fus} H^0(PbO) + \Delta_f H^0(PbO_{(s)}) = -207,3\ kJ/mol}}$$

et $S^0(PbO_{(l)})$ se calcule grâce à :

$$\Delta_{fus} S^0(PbO) = \frac{\Delta_{fus} H^0(PbO)}{T_f(PbO)} = S^0(PbO_{(l)}) - S^0(PbO_{(s)})$$

D'où

$$\underline{\boldsymbol{S^0(PbO_{(l)}) = S^0(PbO_{(s)}) + \frac{\Delta_{fus} H^0(PbO)}{T_f(PbO)} = 76,57\ J.mol^{-1}K^{-1}}}$$

La loi de Hess appliquée à la réaction (1) donne :

$$\boldsymbol{\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(PbO_{(l)}) + \Delta_f H^0(SO_{2(g)}) - \Delta_f H^0(PbS_{(s)}) - \frac{3}{2}\Delta_f H^0(O_{2(g)}) = -383,7\ kJ/mol}$$

De même :

$$\boldsymbol{\Delta_r S_1^0 = S^0(PbO_{(l)}) + S^0(SO_{2(g)}) - S^0(PbS_{(s)}) - \frac{3}{2}S^0(O_{2(g)}) = -74,2\ J.mol^{-1}.K^{-1}}$$

Rem : On a supposé le sulfure de plomb PbS solide, car on s'est placé à température inférieure à 1387 K.

25) $\boldsymbol{\Delta_r H_1^0 < 0}$: la réaction est **exothermique**.

$\boldsymbol{\Delta_r S_1^0 < 0}$: la réaction dans le sens direct se fait avec **diminution du nombre de moles gazeuses** (le désordre diminue).

26) Par loi de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K_1^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^0}{RT^2} < 0$ donc K_1 diminue quand T augmente.
Si on augmente T à P fixée, avant que la composition varie, Q > $K_1°$ donc l'équilibre est déplacé dans le sens indirect.
Une augmentation de la température provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens indirect (sens endothermique) (loi de Van'tHoff).

27) $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0 \Rightarrow \boldsymbol{\Delta_r G_1^0 = -383700 + 74,2 \times T}$ en J/mol

28) $\boxed{\boldsymbol{K_1^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^0}{RT}\right)}} = \boldsymbol{7,39.10^{11}} \gg 1$

$\Rightarrow$ la réaction (1) est quantitative.

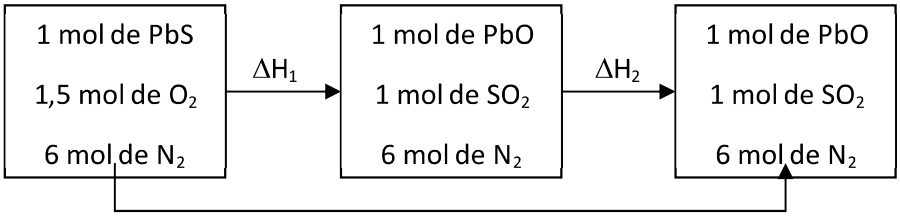
29) $Q = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{\frac{P(SO_2)}{P^0}}{\left(\frac{P(O_2)}{P^0}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{\frac{n'P}{NP^0}}{\left(\frac{nP}{NP^0}\right)^{\frac{3}{2}}} = \boxed{\boldsymbol{\frac{n'}{n^{\frac{3}{2}}}\sqrt{\frac{NP^0}{P}} = Q}}$

30) On part de l'équilibre $Q = K^0$. Si on augmente la pression totale P, alors Q diminue (les autres paramètres ne changent pas). Mais T n'a pas varié donc K°(T) non plus. Donc $Q < K°(T)$ donc **l'équilibre se déplace dans le sens direct**.

31) On part de l'équilibre $Q = K^0$. La présence de diazote augmente N, les autres paramètres restant constants, alors Q augmente ; donc Q > K°(T) donc l'équilibre se déplace dans le sens indirect. **La réaction est défavorisée par l'utilisation de diazote**.

Cependant, l'air étant gratuit et à portée de main, les industriels utilisent de l'air au lieu du dioxygène pur.

32) Il s'agit de calculer une température de flamme. On suppose que la réaction se faisant rapidement, elle s'effectue à température $T_i = 1273\ K$, puis que la chaleur dégagée par cette réaction serve à échauffer le système final. On part de 1 mol de PbS et d'air en proportions stœchiométriques. D'où le schéma suivant :



$0 = Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Avec : $\begin{cases} \Delta H_1 = \Delta_r H_1^0 \times \xi_{max} \\ \Delta H_2 = \sum_i n_i C_{pi}^0 (T_f - T_i) = C_{ptot}^0 (T_f - T_i) \end{cases}$

Or : $\xi_{max} = 1$ et

$$C_{ptot}^0 = C_{p(PbO_{(l)})}^0 + C_{p(SO_{2(g)})}^0 + 6C_{p(N_{2(g)})}^0 = 260{,}3\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

D'où : $\boxed{T_f = T_i - \frac{\xi_{max}\Delta_r H_1^0}{C_{ptot}^0}} = 1273 + \frac{383700}{260{,}3} = \underline{\mathbf{2747\ K}}$

Cette température est très grande, ce qui signifie que la réaction ne va pas se faire à $1273\ K$; en réalité, la température du système va augmenter rapidement lors de la réaction et comme plus la température est élevée, plus la réaction est défavorisée, la réaction de grillage va se faire avec un moins bon rendement. Il faut donc travailler avec une température initiale la plus faible possible, c'est pourquoi on se place dans le côté bas du domaine proposé.

33) **Equilibre entre le plomb solide et le plomb liquide :**

A l'équilibre entre les phases condensées liquide et solide, il y a égalité des potentiels chimiques :

$$\mu(Pb_{(s)}) = \mu(Pb_{(l)})$$

De plus $\mu = \mu° + RTln(a)$ et l'activité d'un solide ou d'un liquide seul dans sa phase vaut 1.

D'où

$$\mu°(Pb_{(s)})(T) = \mu°(Pb_{(l)})(T)$$

Or $\Delta_{fus}G^0(Pb) = \mu_l^0 - \mu_s^0 = 0$

De plus : $\Delta_{fus}G^0(Pb) = \Delta_{fus}H^0(Pb) - T_f\,\Delta_{fus}S^0(Pb)$

alors : $\boxed{\Delta_{fus}S^0(Pb) = \frac{\Delta_{fus}H^0(Pb)}{T_f}} = \underline{\mathbf{8{,}07\ J.K^{-1}.mol^{-1}}}$

PARTIE II – Toxicité

36) Les formes solubles du plomb sont les ions Pb^{2+} et $HPbO_2^-$, donc la solubilité s du plomb dans l'eau est :

$$s = [Pb^{2+}] + [HPbO_2^-]$$

En écrivant les constantes des réactions de mises en solution proposées :

$$K_{s1} = [Pb^{2+}][HO^-]^2 \quad \text{et} \quad K_{s2} = [HPbO_2^-][H^+]$$

alors :

$$s = [Pb^{2+}] + [HPbO_2^-] = \frac{K_{s1}}{[HO^-]^2} + \frac{K_{s2}}{[H^+]} = \frac{K_{s1}[H^+]^2}{{K_e}^2} + \frac{K_{s2}}{[H^+]}$$

$$\boxed{\mathbf{s = \frac{K_{s1}}{{K_e}^2} 10^{-2pH} + \frac{K_{s2}}{10^{-pH}}}}$$

Pour étudier le minimum de la solubilité, posons $[H^+] = h$ et dérivons s par rapport à h :

$$s = \frac{K_{s1} h^2}{{K_e}^2} + \frac{K_{s2}}{h} \quad \Rightarrow \quad \frac{ds}{dh} = \frac{K_{s1}}{{K_e}^2}(2h) - \frac{K_{s2}}{h^2}$$

$$\frac{ds}{dh} = 0 \Leftrightarrow h = \sqrt[3]{\frac{K_{s2}{K_e}^2}{2K_{s1}}}$$

d'où la solubilité passe par un extrémum pour :

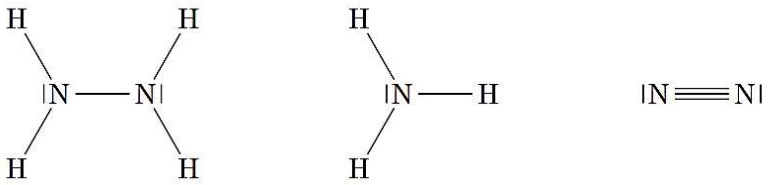
$$\boxed{\mathbf{pH = \frac{1}{3}(pK_{s2} + 2pK_e - pK_{s1} + \log(2))}}$$

On peut vérifier qu'il s'agit bien d'un minimum (s décroît avant et croît après) et on calcule $s = 3{,}5\ \mu mol/L$. Comme on demande la solubilité minimale en µg/L il faut multiplier par la masse molaire du plomb et on trouve :

$$\underline{\mathbf{s_m = 728\ \mu g/L}}$$

Problème 2 : Centrale PSI 2019 Survivre sur Mars

Q1. Z(N) = 7 donc sa configuration est $1s^2 2s^2 2p^3$, N a 5 électrons de valence. Z(H)=1, H en a 1. On en déduit :



Q2. La combinaison des 3 équations-bilans concernant l'hydrazine donne $5\,N_2H_4 = 5\,N_2 + 10\,H_2$ soit $N_2H_4 = N_2 + 2\,H_2$, et d'autre part la combustion de H_2 s'écrit $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$: globalement une mole d'hydrazine permet de former 2 moles d'eau.

On peut écrire pour l'eau et l'hydrazine (n désignant le nombre de moles, $\mathcal{M}$ la masse molaire, ρ la masse volumique et V le volume)

$$V(H_2O) = \frac{n(H_2O)\mathcal{M}(H_2O)}{\rho(H_2O)} \; ; \; V(N_2H_4) = \frac{n(N_2H_4)\mathcal{M}(N_2H_4)}{\rho(N_2H_4)}$$

comme le nombre de moles d'hydrazine nécessaire est égal à la moitié nombre de moles d'eau à former

$$\frac{V(N_2H_4)}{V(H_2O)} = \frac{n(N_2H_4)}{n(H_2O)} \frac{\mathcal{M}(N_2H_4)}{\mathcal{M}(H_2O)} \frac{\rho(H_2O)}{\rho(H_2O)} = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{M}(N_2H_4)}{\mathcal{M}(H_2O)} \frac{1}{d(N_2H_4)}$$

où d désigne la densité. Avec $V(H_2O) = 600\,L$, $\mathcal{M}(N_2H_4) = 32\,g\,mol^{-1}$ et $\mathcal{M}(H_2O) = 18\,g\,mol^{-1}$

$$V(N_2H_4) = \frac{\mathcal{M}(N_2H_4)}{\mathcal{M}(H_2O)} \frac{V(H_2O)}{2d(N_2H_4)} = 523\,L$$

Q3. Un catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre thermodynamique, il n'influence que la cinétique de réaction

Q4. Le réseau cfc comporte 1 atome partagé entre 2 mailles au centre de chacune des 6 faces et 8 atomes partagés entre 8 mailles à chacun des sommets, soit $6/2+8/8 = 4$ atomes en propres : la masse d'une maille vaut $m = 4\mathcal{M}(\mathrm{Ir})/\mathcal{N}_A$, pour un volume a^3, soit une masse volumique

$$\rho = \frac{4\mathcal{M}(\mathrm{Ir})}{\mathcal{N}_A a^3} = d\mu(\mathrm{H_2O})$$ avec μ(H_2O) la masse volumique de l'eau

La tangence des atomes se fait selon les diagonales des faces de longueur $\sqrt{2}a$, donc le rayon atomique vérifie $4R = \sqrt{2}a$

Le rayon atomique vérifie donc, avec $\mathcal{M}(\mathrm{Ir}) = 192{,}2\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

$$R = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{4\mathcal{M}(\mathrm{Ir})}{\mathcal{N}_A d\mu(\mathrm{H_2O})}\right)^{1/3} = 135{,}8\,\mathrm{pm}$$

Q5. On calcule successivement $\Delta_r H^\ominus = 566\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, $\Delta_r S^\ominus = 205\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ puis dans l'approximation d'Ellingham à $T = 800\,°\mathrm{C} = 1073\,\mathrm{K}$ $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = 346\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ et enfin

$$K^0 = exp\left(-\frac{\Delta_r G°}{RT}\right) = 1{,}4 \times 10^{-17}$$

La réaction est très faiblement avancée à cette température.

Q6. On dresse un tableau d'avancement :

	$2CO_{2(g)}$	=	$O_{2(g)}$	+	$2CO_{(g)}$	$n_{tot,gaz}$
EI	n		0		0	n
EF	$n-2\xi_{eq}$		ξ_{eq}		$2\xi_{eq}$	$n+\xi_{eq}$

Le taux de conversion de CO_2 est la quantité de CO_2 qui a été transformé sur la quantité de CO_2 initiale donc $x = \frac{2\xi}{n}$.

A l'équilibre, par la loi d'action de masse, $K°(T) = \frac{a(O_2)(a(CO))^2}{(a(CO_2)^2} = \frac{4\xi_{eq}^3}{(n-2\xi_{eq})^2(n+\xi_{eq})}\frac{P}{P°}$

En fonction du taux de conversion : $K°(T) = \frac{x_{eq}^3}{2(1-x_{eq})^2(1+x_{eq}/2)}\frac{P}{P°}$

Compte tenu de la valeur de K°(800°C), la réaction est peut avancée donc $x_{eq} \ll 1$, on en déduit une valeur approchée à P = P° :

$$x_{eq} = \sqrt[3]{2K°(T)} = 3{,}0.10^{-6}$$

Q7. Obtention de l'eau par combustion du dihydrogène dans le dioxygène :

L'équation bilan est $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$ d'enthalpie standard $\Delta_rH^0 = -484$ kJ.mol^{-1}

On suppose la réaction totale avec des réactifs pris en proportions stoechiométriques : 2n moles de H_2 et n moles de O_2. L'avancement final est $\xi = n$.

On décompose la transformation en une première étape où la réaction se fait de façon isobare et isotherme puis une deuxième étape où le mélange réactionnel est réchauffé.

L'échauffement est maximal si on suppose la transformation isobare et adiabatique.

Le premier principe s'écrit alors : $\Delta H = 0 = n\,\Delta_rH^0 + Cp(\text{mélange})\Delta T$

a) Si on suppose qu'il n'y a pas de composé inactif, alors $C_p(\text{mélange}) = 2C_p(H_20)$

D'où la température finale

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^0}{2c_p(H_2O)} = 6{,}84.10^3 K$$

Cette valeur est irréaliste mais on n'a pas tenu compte des constituants inactifs du mélange et on a négligé les pertes thermiques inévitables.

b) Si on tient compte des composés inactifs :

- pour 2n moles de H_2 formés il se forme n moles de N_2
- pour n moles de O_2 formés il se forme 2n moles de CO

Le mélange final contient donc 2n moles de H_2O, n moles de N_2, 2n moles de CO.

Donc

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^0}{2c_p(H_2O) + 2c_p(CO) + c_p(N_2)} = 3{,}20.10^3 K$$

Cette valeur est encore beaucoup trop élevée. On en déduit que cette réaction est très dangereuse, et semble difficilement maitrisable .